

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09D 5/03, 5/36, 7/06</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/13012</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 18. März 1999 (18.03.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05425 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 26. August 1998 (26.08.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 39 260.1      8. September 1997 (08.09.97)      DE  <b>(71) Anmelder:</b> CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).  <b>(72) Erfinder:</b> DEWALD, Bernd; Schwalbacher Strasse 42, D-65510 Idstein (DE). STOHR, Andreas; Königsbergerstrasse 41, D-65830 Kriftel (DE). SCHÖNFELD, Axel; Dr.-Fritz-Gontermann-Strasse 10, D-65207 Wiesbaden (DE).			<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> BR, CA, CZ, HU, JP, KR, PL, TR, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> POWDER COATINGS WITH A COLOUR EFFECT WHICH IS DEPENDENT ON THE VIEWING ANGLE <b>(54) Bezeichnung:</b> PULVERBESCHICHTUNGEN MIT VOM BETRACHTUNGSWINKEL ABHÄNGIGEM FARBEINDRUCK <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a powder effect coating with a colour effect which is dependent on the viewing angle, consisting essentially of one or several cholesteric liquid crystalline polymers, and at least one flow-control additive from the group of hydroxylated polyester resins, polyacrylates and acrylate copolymers.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Die Erfindung betrifft eine Pulvereffektbeschichtung mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren, sowie mindestens einem Verlaufsadditiv aus der Gruppe der hydroxylierten Polyesterharze, Polyacrylate und Acrylat-Copolymere.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Pulverbeschichtungen mit vom Betrachtungswinkel abhängigem Farbeindruck

10

Die Erfindung betrifft Pulverbeschichtungen mit einem brillanten, vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck, im folgenden Pulvereffektbeschichtung genannt, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

15

Viele Hersteller von Pigmenten und Lacken sind aus Umweltschutzgründen bestrebt, wäßrige und insbesondere lösemittelhaltige Lacke und Überzugsmittel durch lösemittelfreie Lacke und Beschichtungen zu ersetzen. Dies gelang vor allem bei unpigmentierten Systemen oder bei Systemen, die anorganische und/oder organische Absorptionspigmente enthalten. Besonders wichtig wäre der Lösemittelersatz bei Effektbasislacken, da diese Lacke systembedingt bei der Verarbeitung zur Orientierung der meist plättchenförmigen Effektpigmente

20

niedrigviskos eingestellt sind und deshalb einen besonders hohen Lösemittelgehalt aufweisen.

25

In der DE 195 38 700 A1 wird die Anwendung eines cholesterischen flüssigkristallinen Polymers (cLCP) als schützender Überzug im Sinne eines organischen Emails offenbart. Eine Anwendbarkeit von cLCPs analog einem Pulverlack wird nicht erwähnt.

30

Die flüssigkristalline Phase ist dafür bekannt, daß nicht flüssigkristalline Komponenten nicht in ihr gelöst oder stabil dispergiert werden können und die dem Fachmann unter dem Namen "Auskreiden" und "Kraterbildung" bekannten

Phänomene auftreten, so daß in der Regel nicht mit Stabilisatoren und Hilfsmitteln gearbeitet werden kann.

Die DE 44 30 919 A1 offenbart flüssigkristalline Seitengruppenpolymere, bei denen der Verlauf des Seitengruppenpolymers über die Affinitätsparameter und Multilayerparameter und Oberflächenspannungswerte gegenüber Luft und Substratoberfläche gesteuert werden. Auf welche Weise diese Parameter verändert werden können, wird nicht offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, einfach verarbeitbare Effektbeschichtungssysteme und insbesondere Effektbasislacke zu entwickeln, die sich ähnlich einem klassischen Pulverlack verarbeiten lassen und die einen guten Verlauf aufweisen.

Es wurde gefunden, daß aus cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren durch die Zugabe bestimmter Verlaufsadditive überraschenderweise sehr brillante Pulvereffektbeschichtungen mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck erhalten werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Pulvereffektbeschichtung mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren, sowie mindestens einem Verlaufsadditiv aus der Gruppe der hydroxylierten Polyesterharze, Polyacrylate und Acrylat-Copolymere.

Unter Effekt werden in der vorliegenden Erfindung nicht nur vom Betrachtungswinkel abhängige Selektivreflexionen im sichtbaren Bereich verstanden, sondern auch Selektivreflexionen im UV- und IR-Bereich. Die letztgenannten Selektivreflexionen sind mit dem menschlichen Auge nicht wahrnehmbar, können jedoch auf einfache Weise mit Hilfe von UV- und IR-Spektrometer bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Pulvereffektbeschichtungen enthalten cholesterische flüssigkristalline Polymere (cLCPs), die eine helikale Überstruktur besitzen. Diese Überstruktur führt zu einem dazu, daß das Material nicht mehr die bei nematischen Flüssigkristallpolymeren übliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften aufweist. Zum anderen zeigt das Material ausgeprägte Farbeffekte. Diese beruhen auf der selektiven Reflexion des einfallenden Lichts an der helikalen Überstruktur. Die genaue Reflexionsfarbe hängt hierbei vom Betrachtungswinkel und vor allem von der Ganghöhe der Helix ab. Für jeden beliebigen Betrachtungswinkel - zum Beispiel senkrechte Aufsicht auf einen Probekörper - erscheint als Reflexionsfarbe eine Farbe mit einer Wellenlänge, die der Ganghöhe der helikalen Überstruktur entspricht. Dies bedeutet, daß das reflektierte Licht eine um so kürzere Wellenlänge hat, je kürzer die Ganghöhe der Helix ist. Die sich ausbildende Ganghöhe der Helix hängt im wesentlichen vom Anteil des chiralen Comonomers an der Gesamtzusammensetzung, der Art des Einbaus in das Polymer, des Polymerisationsgrads und der Struktur des chiralen Comonomers ( helical twisting power ) ab. Außerdem zeigen viele Systeme noch eine mehr oder weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Ganghöhe in der cholesterischen Phase und somit auch eine Variation der coloristischen Eigenschaften. Es ist ohne weiteres möglich, durch die Variation des Anteils des chiralen Comonomers beispielsweise ein Polymer mit einem blauen, grünen oder goldenen Farbeffekt herzustellen.

Verwendbar als cLCP sind erfindungsgemäß alle cholesterischen flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere oder kombinierte Hauptketten-/ Seitengruppenpolymere.

Cholesterische Hauptkettenpolymere werden im allgemeinen aus einer chiralen Komponente sowie aus Hydroxycarbonsäuren und/oder einer Kombination von Dicarbonsäuren und Diolen hergestellt. In der Regel bestehen die Polymere im wesentlichen aus aromatischen Bestandteilen. Es ist jedoch auch möglich,

aliphatische und cycloaliphatische Komponenten, wie z.B. Cyclohexandicarbonsäure, einzusetzen.

Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind cholesterische

flüssigkristalline Hauptkettenpolymere, bestehend im wesentlichen aus

- a) 0 bis 99 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Hydroxycarbonsäuren, cycloaliphatischen Hydroxycarbonsäuren und aromatischen Aminocarbonsäuren;
- b) 0 bis 49,5 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren;
- c) 0 bis 49,5 Mol% einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Diole, cycloaliphatischen Diole und aromatischen Diamine;
- d) 1 bis 40 Mol%, vorzugsweise 2 bis 25 Mol%, an chiralen, bifunktionellen Comonomeren;
- e) 0 bis 5 Mol% einer verzweigbaren Komponente mit mehr als zwei funktionellen Gruppen,

wobei die Gesamtsumme 100 Mol% ergibt und die Summe von a), b) und c) 60 bis 99 Mol% beträgt.

Zusätzlich können die Polymere noch Komponenten mit mehr als zwei funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Dihydroxybenzoesäuren, Trihydroxybenzole oder Trimellitsäure enthalten. Diese Komponenten wirken als Verzweigungsstelle im Polymer und dürfen nur in geringen Konzentrationen, beispielsweise 0 bis 5 Mol-%, zugegeben werden, um eine Vernetzung des Materials zu vermeiden.

Insbesondere bevorzugt als cLCP sind Polymere, enthaltend Camphersäure oder/und Isosorbid als chirale Komponente sowie p-Hydroxybenzoesäure und/oder 2-Hydroxy-6-naphthoesäure und/oder Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Hydrochinon und/oder Resorcin und/oder 4,4'-Dihydroxybiphenyl und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure.

Die chiralen Comonomere werden vorzugsweise in einer enantiomerenreinen Form eingesetzt. Bei Verwendung von Enantiomerengemischen eines Comonomers ist darauf zu achten, daß eine Enantiomerenform in einem  
5 wirksamen Überschuß vorhanden ist.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere können entweder direkt eingesetzt werden, oder es können auch zweckmäßige Vorstufen verwendet werden, die sich unter den nachfolgenden Reaktionsbedingungen zu den gewünschten  
10 Monomeren umsetzen. So kann beispielsweise statt N-(4-Hydroxyphenyl)trimellitimid Aminophenol und Trimellitsäureanhydrid eingesetzt werden.

Die Polykondensation kann über alle dem Fachmann bekannten  
15 Polykondensationsverfahren durchgeführt werden. Beispielsweise eignet sich die Schmelzkondensation mit Acetanhydrid, die in DE 195 38 700 A1 oder EP-A-0 391 368 beschrieben ist.

Bevorzugt erfolgt die Verknüpfung der Monomere über Esterbindungen  
20 (Polyester) und/oder über Amidbindungen (Polyesteramid/Polyamid), jedoch kann die Verknüpfung auch über andere dem Fachmann bekannte Verknüpfungsarten erfolgen, beispielsweise Polyesterimid.

Bei der Auswahl der Monomerbausteine ist darauf zu achten, daß die dem  
25 Fachmann bekannte Stöchiometrie der funktionellen Gruppen gewährleistet ist, d. h. daß funktionelle Gruppen, die miteinander in der Polykondensationsreaktion reagieren, in entsprechenden Verhältnissen eingesetzt werden. Beispielsweise bei Verwendung von Dicarbonsäuren und Diolen muß eine der Anzahl an Carboxylgruppen entsprechende Anzahl an Hydroxylgruppen vorhanden sein. In  
30 einer weiteren Ausführungsform ist es jedoch möglich, zur Variation des Molekulargewichts Monomere aus den Gruppen b) bis d) oder die aufgeführten

Komponenten mit mehr als zwei funktionellen Gruppen in einem für die Erzielung eines definierten Molekulargewichts notwendigen Überschuß einzusetzen.

Weiterhin kann das Molekulargewicht durch die Verwendung monofunktioneller Monomere beeinflußt werden.

5

Anstelle der Carbonsäuren können auch andere dem Fachmann bekannte Carbonsäurederivate, wie beispielsweise Säurechloride oder Carbonsäureester, eingesetzt werden. Anstelle der Hydroxykomponenten können auch entsprechende Hydroxyderivate, wie beispielsweise die acetylierten Hydroxyverbindungen, eingesetzt werden.

10

Die beschriebenen Polymerbausteine können noch weitere Substituenten, wie beispielsweise Methyl, Methoxy oder Halogen, enthalten.

15

Es ist auch möglich, cholesterische flüssigkristalline Polymere durch Mischen von farblosen und/oder gefärbten nematischen und/oder cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren herzustellen. Dabei kann der Farbton der Pulvereffektbeschichtung in weiten Grenzen variiert und exakt eingestellt werden.

20

Die Hauptkettenpolymere weisen in einer bevorzugten Ausführungsform eine sehr geringe Löslichkeit auf, so daß ihre Molekulargewichte nicht mit üblichen Methoden (GPC, Lichtstreuung) bestimmt werden können. Als Maß für das Molekulargewicht kann die intrinsische Viskosität der Polymere in einer Lösung aus Pentafluorphenol/ Hexafluorisopropanol herangezogen werden. Geeignet sind Polymere mit einer intrinsischen Viskosität zwischen 0,1 dl/g und 10 dl/g.

25

Die bevorzugten Hauptkettenpolymere besitzen eine hohe thermische Stabilität und aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit eine hervorragende Stabilität gegenüber den in Lacken verwendeten Lösemitteln. Sie machen deshalb Vernetzungsreaktionen nach dem Aufbringen auf die Substratoberfläche überflüssig. Dadurch gestaltet sich nicht nur die Applikation, sondern auch die Synthese erheblich einfacher.

30



Verwendbar als Verlaufsadditive sind die auch für handelsübliche Pulverlacke bekannten Systeme. Dies können beispielsweise hydroxylierte Polyesterharze oder Polyacrylate oder Copolymere mit Acrylatanteilen sein. Diese Verbindungen können in reiner Form oder auch an Kieselgel adsorbiert eingesetzt werden. Bevorzugt sind Verlaufsadditive auf Acrylat- oder Methacrylat-Basis.

Die erfindungsgemäßen Pulvereffektbeschichtungen unterscheiden sich in ihrem prinzipiellen Aufbau deutlich von den handelsüblichen Pulverlacken, welche aus einem Bindemittel und darin dispergierten Farbmitteln, Vernetzungsmitteln und Verlaufshilfsmitteln bestehen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck, dadurch gekennzeichnet, daß das Verlaufsadditiv in das cholesterische LCP eingearbeitet, z.B. eindispersiert, wird, diese Mischung gegebenenfalls in ein feinteiliges Pulver überführt wird, welches mit Hilfe eines Pulverlackierverfahrens auf das zu beschichtende Objekt aufgebracht und durch Temperaturbehandlung in einen Film mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck überführt wird.

Die cholesterischen LCPs fallen bei der Synthese in der Regel als Granulat an. Die Einarbeitung der Verlaufsadditive kann mit dem Fachmann bekannten Methoden in der Schmelze, wie beispielsweise Kneten oder Einextrudieren, erfolgen. Die cholesterischen LCPs zeigen in der Regel eine sehr hohe Temperaturbeständigkeit; bei den Verlaufsadditiven ist daher darauf zu achten, daß sie bei der Einarbeitung keiner Temperatur ausgesetzt werden, wo eine thermische Zersetzung stattfindet.

Die Verlaufsadditive werden dem cholesterischen LCP in Konzentrationen zwischen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1,5 Gew.-% und besonders

bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%, zugegeben. Falls die aktive Substanz nur einen Bruchteil des Additivs ausmacht oder die aktive Substanz beispielsweise auf Kieselgel adsorbiert ist, kann auch ein entsprechend höherer Anteil zweckmäßig sein.

5

Zur Herstellung des das Verlaufsadditiv enthaltenden Polymerpulvers bieten sich Mahlaggregate aller Arten und Ausführungsformen an. Dabei kann die erforderliche Korngröße in einem Verfahrensschritt oder auch in mehreren Teilschritten in gleichen oder verschiedenen Mühlentypen erreicht werden. Wird durch den ausgeführten Mahlprozess nicht direkt die gewünschte Mindestfeinheit und Korngrößenverteilung erzielt, so ist es angebracht, das Mahlgut während des Mahlprozesses oder nach dem Mahlprozess Sieb- oder Klassifizierprozessen zu unterwerfen, um die gewünschte Mindestfeinheit zu garantieren und eine gewünschte optimale Korngrößenfraktion zu erhalten. Als Mahlaggregate sind beispielsweise Schwing-, Scheibenschwing-, Scheiben-, Planeten-, Fliehkraft-, Mörser-, Kugel-, Schlagkreuz-, Schlagrotor-, Schneid-, Hammer-, Messer-, Rotor-Stator-, Prallteller- und insbesondere Ultra-Zentrifugal-, Universal-, Stift- und Luftstrahlmühlen geeignet. In speziellen Fällen kann auch eine Naßmahlung in Kugel-, Sand-, Schwing- oder Perlmühlen durchgeführt werden.

15  
20

Die erfindungsgemäßen Pulvereffektbeschichtungen lassen sich nach folgenden bevorzugten Methoden applizieren:

Das nach dem Mahlverfahren anfallende Polymerpulver wird beim eigentlichen Versprühprozess elektrostatisch aufgeladen. Dies geschieht beim Corona-Verfahren durch Vorbeiführen des Pulvers an einer geladenen Corona. Dabei wird das Pulver selbst aufgeladen. Beim triboelektrischen bzw. elektrokinetischen Verfahren wird vom Prinzip der Reibungselektrizität Gebrauch gemacht. Das Pulver erhält im Sprühgerät eine elektrostatische Aufladung, die der Ladung des Reibungspartners, im allgemeinen ein Schlauch oder ein Sprührohr (beispielsweise aus Polytetrafluorethylen), entgegengesetzt ist. Die

25  
30

elektrostatische Aufladung führt zu einem hohen Abscheidegrad des Pulvers auf dem zu beschichtenden Gegenstand. Nach dem Auftragprozess auf das Objekt wird die Pulverschicht auf Temperaturen oberhalb des Erweichungspunktes des Pulvers erhitzt, bei welchen die Polymere einen homogenen Film bilden und die  
5 helikalen Überstrukturen ausbilden. Die Temperatur, bei welcher die Ausbildung der helikalen Struktur beginnt, wird im folgenden als Chiralisierungstemperatur bezeichnet.

Die speziellen optischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen

10 Pulvereffektbeschichtungen werden erst beobachtet, wenn die Moleküle oberhalb der Chiralisierungstemperatur des Polymeren die helikale Struktur ausbilden. Der Übergang in die cholesterische Phase erfolgt in vielen Fällen bereits bei der Synthese der Polymeren. Die Wellenlänge der Selektivreflexion der erfindungsgemäß eingesetzten cLCPs wird durch die Ganghöhe der helikalen  
15 Struktur bestimmt. Die Ganghöhe ist abhängig von der Struktur des Polymeren, der Schmelzviskosität, der Gegenwart von Lösemitteln und insbesondere von der Verdrillungskraft des chiralen Monomers ("helical twisting power"). Sie ist außerdem eine Funktion der Temperatur. Entsprechend läßt sich die Ganghöhe der Helix auch über die Temperatur einstellen. Durch schnelles Abkühlen der  
20 beschichteten Substrate läßt sich die Ganghöhe der Helix und somit die Selektivreflexion dauerhaft eingefrieren. Beim langsamen Abkühlen muß mit coloristischen Veränderungen gerechnet werden. Im allgemeinen werden auch auf diese Weise gefärbte Substrate erhalten. Es ist jedoch schwierig, die Endcoloristik vorherzubestimmen. Wird das abgekühlte Substrat erneut erhitzt, so  
25 lassen sich neue oder auch wieder die gleichen Ganghöhen der Helix und somit die Wellenlänge der Selektivreflexion einstellen. Durch diesen Vorgang kann die Coloristik des beschichteten Substrats auf einfache Weise variiert und korrigiert werden. Für die Anwendung in der Praxis ist es wichtig, daß der Schmelzpunkt und die Chiralisierungstemperatur des Polymeren oberhalb der  
30 Gebrauchstemperatur des beschichteten Substrats liegen.

Begünstigt werden kann die Ausbildung der helikalen Struktur neben der Temperatur und der Einwirkung von Scherkräften durch Untergründe mit polymeren Schichten, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Cellulosederivate und Polyimide. Der Orientierungsprozess der Polymermoleküle kann je nach Struktur der Polymeren auch durch elektrische und magnetische Felder positiv beeinflusst werden.

Eine weitere, bevorzugte Möglichkeit zur Beschichtung von Objekten mit pulverförmigen Stoffen ist das Flammgespritzverfahren. Bei diesem Verfahren wird das Pulver mit einem Trägergas (z. B. in einem Wirbelbett) fluidisiert und der zentralen Düse einer Flammgespritzpistole zugeführt. Gleichzeitig wird in der Flammgespritzpistole ein Brenngas/Sauerstoffgemisch erzeugt, welches in vielen kleinen um das Zentrum herum ringförmig angeordneten Flämmchen verbrannt wird. Dabei schmelzen die pulverförmigen Teilchen auf und werden anschließend auf dem zu beschichtenden Objekt als Tröpfchen abgeschieden, die im Verlauf des Spritzprozesses zu einem Film zusammenfließen. Dieses Verfahren bietet den besonderen Vorteil, daß der Schmelzvorgang in den Versprühprozess integriert ist, so daß in einem Arbeitsschritt der Auftrag der Beschichtung auf den Gegenstand und die Filmbildung erfolgen kann.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform zur Pulverbeschichtung ist das Wirbelsinterverfahren. Hierzu wird in einem geeigneten Behälter mit Hilfe eines Trägergases und dem erfindungsgemäßen Polymerpulver eine Wirbelschicht erzeugt. Das zu beschichtende Objekt wird in einer separaten Wärmekammer auf die für die Beschichtung notwendige Temperatur erhitzt, und nach Erreichen dieser Temperatur wird es für eine bestimmte Zeit in die Wirbelschicht eingetaucht. Dabei bleiben pulverförmige Teilchen an der Objektoberfläche haften, schmelzen auf, fließen zu einem Film zusammen und bilden die helikale Struktur aus. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, das beschichtete Objekt einer weiteren Temperaturbehandlung zu unterziehen, um die Filmbildung und die Orientierung der Polymermoleküle zu verbessern. In anderen Fällen läßt man das

Objekt an der Luft abkühlen oder schreckt es mit Wasser ab. Auch dieses Verfahren bietet den besonderen Vorteil, daß der Schmelzvorgang in den Beschichtungsprozess integriert ist, so daß in einem Arbeitsschritt der Auftrag der Beschichtung auf den Gegenstand, die Orientierung der Polymermoleküle und die  
5 Filmbildung erfolgen kann.

Bei allen beschriebenen Pulverbeschichtungsverfahren und insbesondere beim Wirbelsinter- und Flammsspritzverfahren ist die Teilchenform und damit die Rieselfähigkeit des Pulvers sowie die Korngrößenverteilung des Pulvers von  
10 großer Bedeutung. Bevorzugt sind Teilchen, die der Kugelform möglichst nahe kommen und die eine enge Korngrößenverteilung aufweisen. Bei den Mahlprozessen werden je nach eingesetztem Mühlentyp engere oder breitere Korngrößenverteilungen erhalten. In einigen Fällen ist es vorteilhaft, einen Sieb-, Klassifizier- oder Sichtungsprozess an die Mahlung anzuschließen, um eine  
15 möglichst enge Korngrößenverteilung zu erreichen.

Die Korngröße muß an die gewünschte Schichtdicke der Pulvereffektbeschichtung, die Art des zu beschichtenden Objekts und das angewandte Applikationsverfahren angepaßt sein. Werden auf dem zu  
20 beschichtenden Objekt dünne Lackschichten gewünscht, so ist eine mittlere Teilchengröße des Pulvers zwischen 1 und 100 µm, vorzugsweise zwischen 15 und 80 µm, anzustreben. Werden dicke Schichten auf dem Objekt gewünscht, wie sie normalerweise beim Wirbelsintern und Flammsspritzen appliziert werden, so ist eine mittlere Teilchengröße zwischen 80 und 300 µm, vorzugsweise 100 bis  
25 250 µm, vorteilhaft. Beim Wirbelsintern und Flammsspritzen ist auf die Einhaltung der Korngrößengrenzen besonders zu achten. Zu kleine Teilchen werden durch die hohen Flammtemperaturen zu stark erhitzt und verkohlen oder werden durch den Gasstrom weggeblasen. Zu grobe Teilchen werden dagegen nicht vollständig aufgeschmolzen und können sich bei der anschließenden Filmbildung nicht  
30 optimal orientieren. In Ausnahmefällen kann es jedoch auch vorteilhaft sein, eine außerhalb dieses Bereichs liegende Korngrößenverteilung zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Pulvereffektbeschichtungen können auf die unterschiedlichsten Substrate aufgebracht werden. Dies können beispielsweise Gegenstände aus natürlichen und synthetischen Materialien wie beispielsweise Holz, Kunststoffe, Metall oder Glas sein. Wird die Effektbeschichtung ohne eine  
5 Vorbeschichtung aufgebracht, so empfiehlt sich ein Auftrag in einer Schichtdicke, die den Untergrund abdeckt. Es können selbstverständlich auch mehrere Schichten aufgetragen oder semitransparente Beschichtungen hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Beschichtung der Karosserie oder von Karosserieteilen von Kraftfahrzeugen.

10 In bevorzugten Fällen wird die Pulvereffektbeschichtung auf Metall- oder Kunststoffuntergründe aufgebracht. Diese sind meistens vorbeschichtet. Das heißt, Kunststoffsubstrate können mit einer Kunststoffgrundierung versehen sein, und metallische Substrate besitzen im allgemeinen eine elektrophoretisch  
15 aufgebrachte Grundierung und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Lackschichten wie beispielsweise eine Füllerschicht.

Besonders bevorzugt sind dunkle Untergründe. Unter Untergrund ist in diesem Zusammenhang nicht nur ein an seiner Oberfläche mit einer dunklen Lackschicht  
20 versehenes Substrat zu verstehen, sondern auch ein in sich dunkel gefärbtes Substrat, beispielsweise ein Kunststoffsubstrat oder ein mit einer dunklen Oxidschicht überzogenes Metallsubstrat. Beispiele für dunkle Lackschichten sind elektrophoretisch oder durch Spritz- oder Pulverlackierung aufgebrachte Grundierungen, Kunststoffgrundierungen, Füller- und Steinschlagschutzschichten  
25 oder auch unifarbene Basis- und Decklackschichten. Beispiele für dunkle Untergründe sind dunkelrot, dunkelblau, dunkelgrün, dunkelbraun, dunkelgrau und insbesondere schwarz. Die erfindungsgemäßen Pulverbeschichtungen können auch auf hellen Untergründen oder in deckenden Schichten appliziert werden. Dabei kommt jedoch der vom Betrachtungswinkel abhängige  
30 Farbeindruck nur abgeschwächt zum Ausdruck.

Die erfindungsgemäßen Pulvereffektbeschichtungen können nach üblichen Methoden mit einem Klarlack überzogen werden. Als Klarlack sind grundsätzlich alle bekannten Klarlacke oder transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei können sowohl lösungsmittelhaltige Einkomponenten- oder  
5 Zweikomponenten-Lacke sowie vorzugsweise wasserverdünnbare Klarlacke und insbesondere herkömmliche Pulverlacke eingesetzt werden. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Klarlackschicht etwas dicker zu wählen oder zwei Klarlackschichten aus gleichen oder verschiedenen Flüssigklarlacken oder Pulverklarlacken aufzutragen. Der Klarlack enthält bekannterweise weitere  
10 Hilfsstoffe, die die Oberflächeneigenschaften der beschichteten Objekte verbessern. Zu erwähnen sind beispielsweise UV-Stabilisatoren und Lichtschutzmittel, die die darunterliegenden Schichten vor Abbaureaktionen schützen.

Die erfindungsgemäßen Pulvereffektbeschichtungen lassen sich mit wenigen, einfachen Prozeßschritten, in hoher Ausbeute und ohne den Anfall eines nicht wiederverwertbaren Abfalls herstellen und nach allen technisch bekannten Verfahren zur Pulverbeschichtung ohne den Einsatz von Lösemitteln oder sonst  
15 üblichen Bindemitteln applizieren. Sie zeichnen sich neben der einfachen Verarbeitbarkeit durch eine hohe Temperaturstabilität, Lösemittel- und Chemikalienresistenz und sehr brillante Farbtöne mit ausgeprägter Abhängigkeit des Farbeindrucks vom Betrachtungswinkel aus.  
20

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile.

25 Beispiel 1: Synthese eines cLCP:

28218 Teile 2-Hydroxy-6-naphthoesäure, 34530 Teile 4-Hydroxy-benzoesäure,  
30 8307 Teile Terephthalsäure, 2793 Teile 4,4'-Dihydroxibiphenyl und 5115 Teile 1,4:3,6-Dianhydro-D-sorbit (Isosorbid) werden in einem Reaktor mit 52326 Teilen

Essigsäureanhydrid versetzt und mit einem leichten Stickstoffstrom durchspült. Die Mischung wird unter Rühren innerhalb von 15 Minuten auf 140°C erhitzt und diese Temperatur für 30 Minuten gehalten. Anschließend wird die Temperatur innerhalb von 165 Minuten auf 335°C erhöht und die Schmelze 30 Minuten bei dieser Temperatur weiter gerührt. Ab ca. 220°C beginnt Essigsäure abzudestillieren. Danach wird die Stickstoffspülung abgebrochen und Vakuum angelegt. Die Schmelze wird für weitere 30 Minuten unter Vakuum (ca. 5 mbar) gerührt. Danach wird mit Stickstoff belüftet und das Polymer mit einem Extruder ausgetragen und pelletiert.

Das Polymer schmilzt bei 158°C und hat unter senkrechtem Betrachtungswinkel eine grünstichig goldene Farbe. Die Farbe tritt schon während der Kondensation im Vakuum auf und bleibt nach dem Abkühlen erhalten.

#### Beispiel 2: Herstellung eines sprühfähigen LCP Pulvers

70 g des in Beispiel 1 hergestellten cholesterischen LCPs werden mit 0,5 Gew.-% eines hydroxylierten Polyesters, z.B. "®Additol 496" (kommerziell erhältlich bei VIANOVA RESINS, 55247 Mainz-Kastel, Boelckestraße 26), versetzt und 30 Minuten bei 200 °C in einem Laborkneteter gemischt. Danach wird die Mischung aus dem Kneteter entfernt. Die Mischung wird auf einer Schneidmühle auf eine Kornfeinheit <2mm vorgemahlen. Die Endmahlung erfolgt auf einer Hochleistungsultrazentrifugalmühle mit einer 0,08 mm- Siebabtrennung.

#### Beispiel 3: Herstellung eines sprühfähigen LCP Pulvers

70 g des in Beispiel 1 hergestellten cholesterischen LCPs werden mit 0,5 Gew.-% eines Acrylat-Copolymers, z.B. "®BYK 361" (kommerziell erhältlich bei BYK Chemie GmbH, 46462 Wesel) versetzt und 30 Minuten bei 200 °C in einem Laborkneteter gemischt. Danach wird die Mischung aus dem Kneteter entfernt. Die Mischung wird auf einer Schneidmühle auf eine Kornfeinheit <2mm vorgemahlen.



Die Endmahlung erfolgt auf einer Hochleistungsultrazentrifugalmühle mit einer 0,08 mm- Siebabtrennung.

Beispiel 4: Herstellung eines sprühfähigen LCP Pulvers

5 70 g des in Beispiel 1 hergestellten cholesterischen LCPs werden mit 0,5 Gew.-% eines an Siliziumdioxid adsorbierten Polyacrylats, z.B. "®Resiflow PV5" (kommerziell erhältlich bei WORLÉE Chemie GmbH, 21481 Lauenburg) versetzt und 30 Minuten bei 200 °C in einem Laborkneteter gemischt. Danach wird die Mischung aus dem Kneteter entfernt. Die Mischung wird auf einer Schneidmühle  
10 auf eine Kornfeinheit <2mm vorgemahlen. Die Endmahlung erfolgt auf einer Hochleistungsultrazentrifugalmühle mit einer 0,08 mm- Siebabtrennung.

Beispiel 5: Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einer triboelektrischen Spritzpistole:

15 Das in Beispiel 2 hergestellte Pulver wird in den Pulverbehälter des Sprühgeräts "®Tribostar" der Firma Intec, Dortmund, eingefüllt. Das Sprühgerät ist mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange ausgerüstet. Mit diesem Sprühgerät wird in einer Sprühkabine der Firma Intec, Dortmund, bei hohem Pulverdurchsatz  
20 und einem Sprühdruck von 3 bar ein mit einem schwarzen Pulverlack grundiertes Aluminiumblech durch kreuzweisen Auftrag beschichtet. Zur Filmbildung wird das beschichtete Blech 5 Minuten auf 220°C erhitzt und das Blech anschließend in Wasser getaucht. Es wird ein homogener Film erhalten, welcher unter senkrechtem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig goldene Farbe und  
25 unter schrägem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig blaue Farbe zeigt.

Beispiel 6: Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einer Corona-Spritzpistole:

30 Das in Beispiel 2 hergestellte Pulver wird in den Pulverbehälter einer Corona-Sprühpistole der Firma Intec, Dortmund, eingefüllt. An die Elektroden der

Sprühpistole wird eine Spannung von 35 kV angelegt. Mit diesem Sprühgerät wird in einer Sprühkabine der Fa. Werner & Pfleiderer, Stuttgart, bei mittlerem Pulverdurchsatz ein mit einem schwarzen Pulverlack grundiertes Aluminiumblech durch kreuzweisen Auftrag beschichtet. Zur Filmbildung wird das beschichtete

5 Blech 5 Minuten auf 220°C erhitzt und das Blech anschließend in Wasser getaucht. Es wird ein homogener Film erhalten, welcher unter senkrechtem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig goldene Farbe und unter schrägem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig blaue Farbe zeigt.

10 Beispiel 7: Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einer triboelektrischen Spritzpistole:

Das in Beispiel 3 hergestellte Pulver wird in den Pulverbehälter des Sprühgeräts "®Tribostar" der Firma Intec, Dortmund, eingefüllt. Das Sprühgerät ist mit einem

15 Normsprührohr und einer Sterninnenstange ausgerüstet. Mit diesem Sprühgerät wird in einer Sprühkabine der Firma Intec, Dortmund, bei hohem Pulverdurchsatz und einem Sprühdruck von 3 bar ein mit einem schwarzen Pulverlack grundiertes Aluminiumblech durch kreuzweisen Auftrag beschichtet. Zur Filmbildung wird das beschichtete Blech 5 Minuten auf 220°C erhitzt und das Blech anschließend in

20 Wasser getaucht. Es wird ein homogener Film erhalten, welcher unter senkrechtem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig goldene Farbe und unter schrägem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig blaue Farbe zeigt.

25 Beispiel 8: Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einer triboelektrischen Spritzpistole:

Das in Beispiel 3 hergestellte Pulver wird in den Pulverbehälter des Sprühgeräts "®Tribostar" der Firma Intec, Dortmund, eingefüllt. Das Sprühgerät ist mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange ausgerüstet. Mit diesem Sprühgerät wird in einer Sprühkabine der Firma Intec, Dortmund, bei hohem Pulverdurchsatz

30 und einem Sprühdruck von 3 bar ein mit einem schwarzen Pulverlack grundiertes Aluminiumblech durch kreuzweisen Auftrag beschichtet. Zur Filmbildung wird das

beschichtete Blech 5 Minuten auf 240°C erhitzt und das Blech anschließend in Wasser getaucht. Es wird ein homogener Film erhalten, welcher unter senkrechtem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig goldene Farbe und unter schrägem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig blaue Farbe zeigt.

5

Beispiel 9: Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einer triboelektrischen Spritzpistole:

Das in Beispiel 4 hergestellte Pulver wird in den Pulverbehälter des Sprühgeräts "®Tribostar" der Firma Intec, Dortmund, eingefüllt. Das Sprühgerät ist mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange ausgerüstet. Mit diesem Sprühgerät wird in einer Sprühkabine der Firma Intec, Dortmund, bei hohem Pulverdurchsatz und einem Sprühdruck von 3 bar ein mit einem schwarzen Pulverlack grundiertes Aluminiumblech durch kreuzweisen Auftrag beschichtet. Zur Filmbildung wird das beschichtete Blech 5 Minuten auf 220°C erhitzt und das Blech anschließend in Wasser getaucht. Es wird ein homogener Film erhalten, welcher unter senkrechtem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig goldene Farbe und unter schrägem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig blaue Farbe zeigt.

10

15

Beispiel 10: Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung mit einer triboelektrischen Spritzpistole:

Das in Beispiel 4 hergestellte Pulver wird in den Pulverbehälter des Sprühgeräts "®Tribostar" der Firma Intec, Dortmund, eingefüllt. Das Sprühgerät ist mit einem Normsprührohr und einer Sterninnenstange ausgerüstet. Mit diesem Sprühgerät wird in einer Sprühkabine der Firma Intec, Dortmund, bei hohem Pulverdurchsatz und einem Sprühdruck von 3 bar ein mit einem schwarzen Pulverlack grundiertes Aluminiumblech durch kreuzweisen Auftrag beschichtet. Zur Filmbildung wird das beschichtete Blech 5 Minuten auf 240°C erhitzt und das Blech anschließend in Wasser getaucht. Es wird ein homogener Film erhalten, welcher unter

25

30

senkrechtem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig goldene Farbe und unter schrägem Betrachtungswinkel eine brillante, grünstichig blaue Farbe zeigt.

## Patentansprüche:

- 5 1. Pulvereffektbeschichtung mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck, bestehend im wesentlichen aus einem oder mehreren cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren, sowie mindestens einem Verlaufsadditiv aus der Gruppe der hydroxylierten Polyesterharze, Polyacrylate und Acrylat-Copolymere.
- 10 2. Pulvereffektbeschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das cholesterische flüssigkristalline Polymer ein cholesterisches flüssigkristallines Hauptkettenpolymer oder ein kombiniertes Hauptketten-Seitengruppenpolymer ist.
- 15 3. Pulvereffektbeschichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die cholesterischen flüssigkristallinen Hauptkettenpolymere aus flüssigkristallinen Polyestern bestehen.
- 20 4. Pulvereffektbeschichtung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das cholesterische flüssigkristalline Hauptkettenpolymer im wesentlichen aus
- 25 a) 0 bis 99 Mol% einer Verbindung aus der Gruppe der aromatischen Hydroxycarbonsäuren, cycloaliphatischen Hydroxycarbonsäuren und aromatischen Aminocarbonsäuren;
- b) 0 bis 49,5 Mol% einer Verbindung aus der Gruppe der aromatischen Dicarbonsäuren und cycloaliphatischen Dicarbonsäuren;
- 30 c) 0 bis 49,5 Mol% einer Verbindung aus der Gruppe der aromatischen Diole, cycloaliphatischen Diole und aromatischen Diamine;
- d) 1 bis 40 Mol%, vorzugsweise 2 bis 25 Mol%, an chiralen, bifunktionellen Comonomeren; und

- e) 0 bis 5 Mol% einer verzweigbaren Komponente mit mehr als 2 funktionellen Gruppen,  
wobei die Gesamtsumme 100 Mol% ergibt und die Summe von a), b) und c) 60 bis 99 Mol% beträgt, besteht.

5

5. Pulvereffektbeschichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Verlaufsadditive Substanzen auf Acrylat- oder Methacrylat-Basis enthalten sind.

10

6. Verfahren zur Herstellung einer Pulvereffektbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verlaufsadditiv in das cholesterische flüssigkristalline Polymer eingearbeitet wird, die so entstandene Mischung gegebenenfalls zu einem Pulver feinverteilt wird, das erhaltene feinteilige Pulver mit Hilfe eines Pulverlackiervorgangs auf ein zu beschichtendes Objekt aufgebracht und durch Temperaturbehandlung in einem Film mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeindruck überführt wird.

15

20

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einarbeitung des Verlaufsadditivs durch Kneten oder Extrudieren erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Feinverteilung durch eine Mahlung erfolgt.

25

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das feinteilige Pulver mit Hilfe des Corona-Verfahrens, eines triboelektrischen oder elektrokinetischen Verfahrens, eines Flammgespritzverfahrens oder eines Wirbelsinterverfahrens auf das zu beschichtende Objekt aufgebracht wird.

30

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulvereffektbeschichtung auf einen dunklen, vorzugsweise schwarzen, Untergrund oder Grundierung aufgebracht wird.
- 5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulvereffektbeschichtung mit einem oder mehreren Klarlackschichten überzogen wird.
- 10 12. Verwendung einer Pulvereffektbeschichtung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Beschichten von natürlichen oder synthetischen Materialien.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Materialien Gegenstände aus Metall oder Kunststoff sind.
- 15 14. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Gegenstände Karosserien oder Karosserieteile von Kraftfahrzeugen sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05425

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D5/03 C09D5/36 C09D7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 727 472 A (DAIMLER-BENZ) 21 August 1996 see abstract see page 3, line 6-7 see page 3, line 29-39 ---	1,5,6, 12-14
A	EP 0 699 722 A (DAIMLER-BENZ) 6 March 1996 see abstract & DE 44 30 919 A cited in the application ---	1,2
A	EP 0 355 676 A (HENKEL) 28 February 1990 see claims -----	1,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 1999

Date of mailing of the international search report

27/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 727472 A	21-08-1996	DE 19505161 A JP 8245909 A US 5733976 A	22-08-1996 24-09-1996 31-03-1998
EP 699722 A	06-03-1996	DE 4430919 A US 5725941 A	07-03-1996 10-03-1998
EP 355676 A	28-02-1990	DE 3828876 A ES 2054953 T JP 2102275 A US 5047259 A	08-03-1990 16-08-1994 13-04-1990 10-09-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. lionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C09D5/03 C09D5/36 C09D7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 727 472 A (DAIMLER-BENZ) 21. August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 3, Zeile 6-7 siehe Seite 3, Zeile 29-39 ---	1,5,6, 12-14
A	EP 0 699 722 A (DAIMLER-BENZ) 6. März 1996 siehe Zusammenfassung & DE 44 30 919 A in der Anmeldung erwähnt ---	1,2
A	EP 0 355 676 A (HENKEL) 28. Februar 1990 siehe Ansprüche -----	1,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 727472	A	21-08-1996	DE	19505161 A	22-08-1996
			JP	8245909 A	24-09-1996
			US	5733976 A	31-03-1998
-----					
EP 699722	A	06-03-1996	DE	4430919 A	07-03-1996
			US	5725941 A	10-03-1998
-----					
EP 355676	A	28-02-1990	DE	3828876 A	08-03-1990
			ES	2054953 T	16-08-1994
			JP	2102275 A	13-04-1990
			US	5047259 A	10-09-1991
-----					

This Page Blank (uspto)